

REC'D 31 DEC 2003

WIPO PCT

RO/EP 22.12.2003



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0085197
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 11월 27일
Date of Application NOV 27, 2003

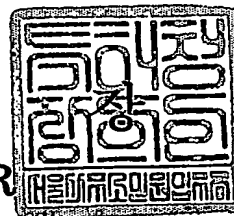
출원인 : 학교법인 건국대학교
Applicant(s) KONKUK UNIVERSITY



2003 년 11 월 28 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.11.27
【발명의 명칭】	유기 템플레이트 배제 하에서 가변 온도를 이용하여 ZSM-5를 제조하는 방법
【발명의 영문명칭】	Method for Preparing ZSM-5 Using Variable Temperatures in the Absence of Organic Template
【출원인】	
【명칭】	학교법인 건국대학교
【출원인코드】	2-1999-044996-7
【대리인】	
【명칭】	청운특허법인
【대리인코드】	9-2002-100001-8
【지정된변리사】	이철 , 이인실 , 최재승 , 신한철
【포괄위임등록번호】	2002-073041-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김화중
【성명의 영문표기】	KIM,Wha Jung
【주민등록번호】	551201-1005216
【우편번호】	435-045
【주소】	경기도 군포시 광정동 한양아파트 1207동 1402호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김신동
【성명의 영문표기】	KIM,Shin Dong
【주민등록번호】	691107-1621816
【우편번호】	110-542
【주소】	서울특별시 종로구 창신2동 23-502
【국적】	KR
【우선권주장】	
【출원국명】	KR
【출원종류】	특허

【출원번호】	10-2002-0087217		
【출원일자】	2002.12.30		
【증명서류】	첨부		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 청운특허법인 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	29,000 원
【가산출원료】	57	면	57,000 원
【우선권주장료】	1	건	26,000 원
【심사청구료】	20	항	749,000 원
【합계】	861,000 원		
【감면사유】	학교		
【감면후 수수료】	443,500 원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】**【요약】**

본 발명은 유기 템플레이트의 배제 하에서 가변 온도를 이용하여 실질적으로 100%의 결정화도를 갖는 ZSM-5을 제조하는 방법에 관한 것으로, 몰 기준으로 M_2O/SiO_2 0.07~0.14(M은 알칼리 금속 이온임), H_2O/SiO_2 15~42, 및 SiO_2/Al_2O_3 20~100인 조성 범위를 갖는 반응 혼합물을 상대적으로 높은 온도(180~210℃)에서 핵 생성 반응시킨 후에 상대적으로 낮은 온도(130~170℃) 결정화 반응시키는 단계로 이루어지며, 결정 크기 및 입도 분포를 용이하게 조절할 수 있는 장점을 갖는다.

【대표도】

도 2a

【색인어】

가변 온도, 유기 템플레이트, 핵 생성, 결정화, ZSM-5

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기 템플레이트 배제 하에서 가변 온도를 이용하여 ZSM-5를 제조하는 방법{Method for Preparing ZSM-5 Using Variable Temperatures in the Absence of Organic Template}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 ZSM-5의 제조에 사용되는 오토클레이브를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2a는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD(X-ray diffraction diagram) 패턴을 나타낸 도면이다.

도 2b는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM(Scanning electron micrograph) 사진이다.

도 3a는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 3b는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 4a는 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 4b는 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 5a는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 5b는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 6a는 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 6b는 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 7a는 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 7b는 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 8a는 본 발명의 실시예 6에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 8b는 본 발명의 실시예 6에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 9a는 본 발명의 실시예 7에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 9b는 본 발명의 실시예 7에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 10a는 본 발명의 실시예 8에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 10b는 본 발명의 실시예 8에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 11a는 본 발명의 실시예 9에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 11b는 본 발명의 실시예 9에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 12a는 본 발명의 실시예 10에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 12b는 본 발명의 실시예 10에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 13a는 본 발명의 실시예 11에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 13b는 본 발명의 실시예 11에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 14a는 본 발명의 실시예 12에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 14b는 본 발명의 실시예 12에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 15a는 본 발명의 실시예 13에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 15b는 본 발명의 실시예 13에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 16a는 본 발명의 실시예 14에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 16b는 본 발명의 실시예 14에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

- 도 17a는 본 발명의 실시예 15에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 17b는 본 발명의 실시예 15에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.
- 도 18a는 본 발명의 실시예 16에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 18b는 본 발명의 실시예 16에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.
- 도 19a는 본 발명의 실시예 17에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 19b는 본 발명의 실시예 17에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.
- 도 20a는 본 발명의 실시예 18에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 20b는 본 발명의 실시예 18에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.
- 도 21a는 본 발명의 실시예 19에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 21b는 본 발명의 실시예 19에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.
- 도 22a는 본 발명의 실시예 20에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 22b는 본 발명의 실시예 20에 따라 제조된 ZSM-5의 입도 분포 및 SEM 사진이다.
- 도 23a는 본 발명의 비교예 2에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 23b는 본 발명의 비교예 2에 따라 제조된 ZSM-5의 입도 분포 및 SEM 사진이다.
- 도 24a는 본 발명의 실시예 21에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 24b는 본 발명의 실시예 21에 따라 제조된 ZSM-5의 입도 분포 및 SEM 사진이다.
- 도 25a는 본 발명의 비교예 3에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 25b는 본 발명의 비교예 3에 따라 제조된 ZSM-5의 입도 분포 및 SEM 사진이다.
- 도 26a는 본 발명의 실시예 22에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 26b는 본 발명의 실시예 22에 따라 제조된 ZSM-5의 입도 분포 및 SEM 사진이다.

도 27a는 본 발명의 실시예 23에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 27b는 본 발명의 실시예 23에 따라 제조된 ZSM-5의 입도 분포 및 SEM 사진이다.

도 28a는 본 발명의 실시예 24에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 28b는 본 발명의 실시예 24에 따라 제조된 ZSM-5의 입도 분포 및 SEM 사진이다.

도 29a는 본 발명의 실시예 25에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 29b는 본 발명의 실시예 25에 따라 제조된 ZSM-5의 입도 분포 및 SEM 사진이다.

도 30a는 본 발명의 실시예 26에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 30b는 본 발명의 실시예 26에 따라 제조된 ZSM-5의 입도 분포 및 SEM 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<60> 본 발명은 유기 템플레이트 배제 하의 가변 온도를 이용한 ZSM-5의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 유기 템플레이트 및 결정 종을 사용하지 않은 ZSM-5 제조용 반응 혼합물을 상대적으로 높은 온도에서 핵 생성 반응시킨 후에 상대적으로 낮은 온도에서 결정화 반응시키는 2 단계 가변 온도 공정을 통하여 결정의 크기 및 입도 분포를 자유롭게 조절할 수 있고, 입자 크기 분포가 균일하고, 그리고 불순물이 함유되지 않은, 실질적으로 100 %의 결정화도를 갖는 ZSM-5의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명에서는 핵 생성 반응시간을 조절함으로써 결정의 크기 및 입도 분포를 자유롭게 조절할 수 있는 장점을 제공한다.

- <61> 1970년대 초에 실리카 함량이 높은 ZSM-5가 모빌사에서 처음으로 개발된 이래 이 물질이 가지고 있는 분자체 효과로부터 초래되는 독특한 촉매 활성 및 형상 선택성으로 인하여 이 물질에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.
- <62> 일반적인 알루미늄-실리케이트 제올라이트와는 달리 ZSM-5를 제조하는 데는 다양한 종류의 유기 물질이 구조 형성을 위한 템플레이트로 사용되어 왔다. 지금까지 ZSM-5의 구조 형성에 유효한 것으로 알려진 유기 물질들 중에서 테트라 프로필 암모늄 양이온이 가장 우수한 템플레이트 효과를 띄는 것으로 알려져 왔고, 실제로 현재 시판되고 있는 ZSM-5는 대부분 상기 물질을 이용하여 합성되고 있다. 그러나 테트라 프로필 암모늄이 우수한 템플레이팅 효과를 나타내는 물질임에도 불구하고, 상기 물질을 포함한 다른 유기 물질을 템플레이트로 사용하는 것을 배제하려는 연구들이 시도되었는바, 몇몇 공정이 개발되어 있다.
- <63> 한편, 유기 템플레이트를 배제하려는 이유는 이러한 물질의 가격이 매우 비싸고, 독성이 매우 강하여 환경 오염의 위험이 높는데 첫번째 이유를 들 수 있다. 유기 템플레이트를 사용하여 ZSM-5를 합성하는 경우 미반응 물질 속에 함유된 독성의 유기 물질을 처리하는데 따른 이차 비용이 필수적이고 환경 오염의 위험이 매우 높다.
- <64> 또한, 상기 유기 물질을 사용하여 제조된 ZSM-5의 결정 입자 속에 존재하는 유기 물질은 촉매로 사용하기 전에 반드시 550℃에서 하소하여 열분해 제거해야 하는데 하소에 의한 제거 과정에서 열분해가 완전히 일어나지 않는 경우에는 기공의 폐색을 초래하여 촉매 활성에 치명적인 결함을 초래할 수 있다. 또한, 하소에 따른 추가적인 비용 부담 및 유기 물질의 열분해 시 발생하는 배출 가스에 의한 대기 오염을 피할 수 없다.

- <65> 따라서, 상술한 난점들을 극복하기 위하여 Flanigen 등은 미국특허번호 제4,257,885호 (1981)에서 유기물질의 배제 하에 결정 종을 사용하거나 또는 사용하지 않은 상태에서 ZSM-5를 합성하는 방법을 처음 보고하였다. 그러나, 상기 방법은 반응 시간이 68~120시간으로 매우 긴 단점이 있다.
- <66> Kuhl의 미국특허번호 제4,565,681호(1986)는 산 처리한 알루미나 원에 실리카 원을 혼합하여 150~200℃에서 8~48시간의 반응 시간 동안 유기 템플레이트 배제 하에서 ZSM-5를 합성하는 방법을 개시하고 있다. 또한, Klocke는 미국특허번호 제5,240,892호(1993)에서 황산으로 중화시킨 실리카 전구체로부터 유기 템플레이트 배제 하에서 ZSM-5를 합성하는 방법을 제시하였다. 그러나, 상기 문헌에 제시된 방법에 따르면, 결정화를 촉진시키는 결정 종을 첨가하여 비교적 높은 220℃의 온도에서 반응을 수행하였음에도 불구하고 결정화도가 단지 최고 75% 정도에 미치는 단점이 있다.
- <67> 한편, Martinez 등은 미국특허번호 제5,254,327호(1993)에서 결정 종을 사용하지 않은 상태에서 유기 템플레이트 배제 하에 알루미늄산 나트륨을 가성소다에 용해시켜 수용액을 만든 후 콜로이드성 실리카와 혼합하여 ZSM-5를 합성하는 방법을 소개하였으나, ZSM-5를 결정화하는데 최소 48시간 이상이 소요되는 단점이 있다.
- <68> 전술한 바와 같이, 지금까지 보고된 유기 템플레이트 배제 하에서 ZSM-5를 합성하는 방법을 요약하면, 결정화를 촉진시키는 결정 종을 사용하거나 또는 적절한 겔 전구체를 형성하기 위하여 산 용액을 첨가하여 알루미나 원을 중화시키는 방법들이 적용되어 왔으며, 반응 시간이 일반적으로 길다는 단점이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <69> 이에 본 발명자들은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 거듭한 결과, 유기 템플레이트 및 결정 종을 사용하지 않은 ZSM-5 제조용 반응 혼합물을 상대적으로 높은 온도에서 핵 생성 반응시킨 후에 상대적으로 낮은 온도에서 결정화 반응시키는 2 단계 가변 온도 공정을 통하여 결정의 크기 및 입도 분포를 자유롭게 조절할 수 있고 불순물이 함유되지 않은, 실질적으로 100 %의 결정화도를 갖는 ZSM-5의 제조방법을 개발하게 된 것이다.
- <70> 따라서, 본 발명의 목적은 유기 템플레이트 및 결정 종을 사용하지 않고 결정의 크기를 자유롭게 조절하면서 결정 크기 분포가 균일하고 결정화도가 높은 ZSM-5의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <71> 본 발명의 다른 목적은 유기 템플레이트 배제시 문제로 지적되는 매우 좁은 합성 영역대인 보다 넓은 조성 영역에서 결정 크기 분포가 균일하고 결정화도가 높은 ZSM-5의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <72> 상기 목적 및 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실리카 원, 알칼리 금속 산화물 원, 알루미늄 원 및 물로 이루어지며, 몰 기준으로 M_2O/SiO_2 0.07~0.14, H_2O/SiO_2 15~42, 및 SiO_2/Al_2O_3 20~100인 조성을 갖는 반응 혼합물을 제공하는 단계, 상기에서 M은 알칼리 금속 이온임; 상기 반응 혼합물을 제조하고자 하는 ZSM-5의 결정 크기 및 입도 분포에 따라 2~20 시간의 범위 내에서 조절된 시간 동안 180~210℃의 온도에서 유지시켜 핵 생성 반응시키는 단계; 및 상기 핵 생성된 반응물을 130~170℃에서 10~200시간 동안 유지시켜 결정화 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<73> 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 실리카 원, 알칼리 금속 산화물 원 및 물을 혼합한 제1 수용액을 제공하는 단계; 알루미나 원, 알칼리 금속 산화물 원 및 물을 혼합한 제2 수용액을 제공하는 단계; 상기 제1 수용액 및 제2 수용액을 혼합하되, 선택적으로 물을 더 첨가하여 몰 기준으로 M_2O/SiO_2 0.07~0.14, H_2O/SiO_2 15~42, 및 SiO_2/Al_2O_3 20~100인 조성 범위를 갖는 반응 혼합물을 제공하는 단계; 상기 반응 혼합물을 제조하고자 하는 ZSM-5의 결정 크기 및 입도 분포에 따라 2~20 시간의 범위 내에서 조절된 시간 동안 180~210℃의 온도에서 유지시켜 핵 생성 반응시키는 단계; 및 상기 핵 생성된 반응물을 130~170℃에서 10~200시간 동안 유지시켜 결정화 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<74> 본 발명의 바람직한 다른 구체예에 따르면, 실리카 원, 알칼리 금속 산화물 원 및 물을 혼합한 제1 수용액을 제공하는 단계; 알루미나 원 및 물을 혼합한 제2 수용액을 제공하는 단계; 상기 제1 수용액 및 제2 수용액을 혼합하되, 선택적으로 물을 더 첨가하여 몰 기준으로 M_2O/SiO_2 0.07~0.14, H_2O/SiO_2 15~42, 및 SiO_2/Al_2O_3 20~100인 조성 범위를 갖는 반응 혼합물을 제공하는 단계; 상기 반응 혼합물을 제조하고자 하는 ZSM-5의 결정 크기 및 입도 분포에 따라 2~20 시간의 범위 내에서 조절된 시간 동안 180~210℃의 온도에서 유지시켜 핵 생성 반응시키는 단계; 및 상기 핵 생성된 반응물을 130~170℃에서 10~200시간 동안 유지시켜 결정화 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<75> 이하, 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<76> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 ZSM-5 제조용 반응 혼합물을 핵 생성 반응 및 결정화 반응의 2 단계로 구분하여 수행함으로써 유기 템플레이트 및 결정화 촉진제인 결정 종의 배제 하에서도 결정의 크기 및 입도 분포를 용이하게 조절하면서 실질적으로 100%의 결정화도를

갖는 ZSM-5를 제조하는 방법이 제공된다. 이때, 상기 핵 생성 반응은 상대적으로 고온(180~210℃)에서 수행되며, 결정화 반응은 상대적으로 저온(130~170℃)에서 바람직하게는 결정화도가 실질적으로 100%에 진행되는 시점까지 수행된다.

<77> 한편, 결정의 크기는 촉매 반응에서 매우 중요한데, 특히 반응물과 생성물이 제올라이트 기공 내에서 빠르게 확산되어야 하는 촉매 반응의 경우에는 결정의 크기가 작을수록 바람직하다. 또한, 산점의 세기가 너무 세지 않아야 하는 촉매 반응의 경우에는 결정 크기가 너무 작지 않아야 한다. 따라서, 수열 반응에 의하여 유기 템플레이트 배제 하에서 ZSM-5를 합성시 생성되는 결정의 크기를 임의로 조절할 수 있어야 한다. 이를 위하여, 본 발명은 전술한 가변 온도로 구성되는 2 단계 반응을 통하여 결정화시킴으로써 촉매 활성에 매우 중요한 결정의 크기 및 입도 분포를 자유롭게 조절할 수 있는 것이다.

<78> 본 발명에 있어서, "핵 생성 반응"은 XRD 상에 ZSM-5의 결정이 존재하지 않는 순수한 핵 생성 단계(nucleation period)를 의미하며, "결정화 반응"은 XRD 상에서 반응시간이 경과됨에 따라 결정화도의 증가를 나타내는 단계를 의미한다.

<79> 또한, 본 발명의 바람직한 구체예에서는 기존의 방법들과 달리, 혼합 방법을 달리하여 유기 템플레이트 배제시 문제로 지적되는 매우 좁은 합성 영역대신 보다 넓은 조성 영역에서 양질의 ZSM-5를 보다 용이하게 합성할 수 있는 방안이 제공된다.

<80> 먼저, 실리카 원, 알칼리 금속 산화물 원, 알루미늄 원 및 물을 사용하여 ZSM-5 제조용 반응 혼합물을 제조한다. 상기 반응 혼합물의 제조는 단일 단계 또는 복수의 단계를 통하여 수행될 수 있다. 상기 반응 혼합물의 제조 시 온도 조건은 특별히 한정되는 것은 아니나, 전형적으로는 상온이다. 본 발명에 있어서, 상기 반응 혼합물이 몰 기준으로 M_2O/SiO_2 0.07~0.14(M은 알칼리 금속 이온임), H

$\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 15~42, 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 20~100인 조성 범위를 갖도록 조절되는 것이 중요하다.

- <81> 이때, 단일 단계에 의하여 반응 혼합물을 제조하고자 하는 경우, 원료 성분의 혼합 순서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 실리카 원, 알칼리 금속 산화물 원, 물 및 알루미나 원의 순으로 혼합하거나 물, 알루미나 원, 알칼리 금속 산화물 원 및 실리카 원의 순으로 혼합해도 무방하다.
- <82> 다만, 반응 혼합물에서 실리카 원 및/또는 알루미나 원이 균일한 상태의 젤 수용액으로 존재하는지 여부 등이 최종 제조되는 ZSM-5의 품질에 영향을 미칠 수 있다. 상기의 점을 고려하면, 전술한 단일 단계 혼합보다는 하기와 같이 복수의 단계를 채택하는 것이 보다 바람직하다.
- <83> 본 발명의 바람직한 일 구체예에 따르면, 먼저 실리카 원, 알칼리 금속 산화물 원(예를 들면, 알칼리 금속 수산화물) 및 물을 혼합하여 제1 수용액을 제조한다. 이때, 제1 수용액 중 실리카 원의 함량은 약 21.5~26.7 중량%로 조절하는 것이 바람직한데, 이는 제1 수용액 내에 물이 지나치게 소량 또는 과량 존재하면 실리카가 물에 균일하게 용해되지 않을 수 있기 때문이다. 이와는 별도로, 알루미나 원, 알칼리 금속 산화물 원 및 물을 혼합하여 제2 수용액을 제조하는데, 이때 제2 수용액 중 알루미나 원의 함량은 약 0.9~4.4 중량%로 조절하는 것이 바람직한데, 이 역시 알루미나 원을 물에 균일하게 용해시키기 위함이다. 그 다음, 상기 제2 수용액을 제1 수용액에 첨가하여 혼합하는데, 제1 수용액 및 제2 수용액의 농도를 고려하여 요구되는 반응 혼합물 내의 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰 비에 미달할 경우에는 선택적으로 밸런스 성분으로서 물을 더 첨가시킨다.

- 84> 또한, 본 발명의 바람직한 제2 구체 예에 따르면, 먼저 실리카 원, 알칼리 금속 산화물 원(예를 들면, 알칼리 금속 수산화물) 및 물을 혼합한 수용액을 제조한다. 전술한 바와 같이, 상기 수용액 중 실리카 원의 함량은 약 21.5~26.7 중량%로 조절하는 것이 바람직하다. 이와는 별도로 알루미나 원을 물에 용해시킨 알루미나 원 수용액을 제조하는데, 상기 알루미나 원 수용액의 농도 역시 전술한 바와 같이 약 0.9~4.4 중량%로 조절하는 것이 바람직하다. 그 다음, 알루미나 원 수용액을 상기 실리카 원-함유 수용액에 첨가하여 혼합하는데, 상기 실리카 원-함유 수용액 및 알루미나 원 수용액의 농도를 고려하여 요구되는 반응 혼합물 내의 H_2O/SiO_2 몰 비에 미달할 경우에는 선택적으로 밸런스 성분으로서 물을 더 첨가시킨다. 이처럼, 매우 간단한 방법으로 반응 혼합물로서 젤 용액을 제조할 수 있다.
- 85> 종래에 알려진 바와 같이, ZSM-5의 제조 시 알루미나 원이나 실리카 원을 산 용액으로 중화시키는 과정을 거치는 경우에는 황산나트륨과 같은 침전물이 생성되어 조성의 일관성을 유지하기 곤란하므로 순수한 양질의 ZSM-5의 합성을 위하여 필수적인 조성을 정확하게 조절하기 곤란한 문제점이 야기된다. 이에 대하여, 본 발명의 바람직한 구체예에 따른 ZSM-5의 제조방법은 간단한 반응물의 혼합 방법 및 가변 온도 하에서의 2 단계 반응을 통하여 산에 의한 중화 또는 용해시 가열이 필요하지 않은 장점이 있다.
- 86> 상술한 바와 같이 반응 혼합물을 제조한 후, 제조하고자 하는 ZSM-5의 결정 크기 및 입도 분포를 고려하여 2~20 시간의 범위 내에서 시간을 조절하면서 180~210℃의 온도에서 유지시킴으로써 핵 생성 반응시킨다. 그 다음, 상기 핵 생성된 반응물을 약 130~170℃에서 약 10~200시간 동안 유지시켜 결정화 반응시킨다.
- 87> 전술한 바와 같이, 본 발명에서 출발 조성은 최종 제조되는 ZSM-5의 특성에 영향을 미치는 요소 중 하나인 바, 구체적으로는 다음과 같다.

- 38> 먼저, 알칼리 금속 산화물 원의 경우, 적당한 알칼리 금속으로는 나트륨(Na), 리튬(Li), 포타슘(K) 또는 세슘(Cs)이 있으며, 나트륨이 가장 바람직하다. 특히, 수산화물 형태의 알칼리 금속 산화물 원을 사용하는 것이 바람직하다.
- 39> 한편, 실리카 원은 콜로이드성 실리카, 규산나트륨, 화이트 카본 및 보헤마이트 등으로 부터 선택되며, 대표적으로는 콜로이드성 실리카, 예를 들면 40중량%의 Ludox AS-40(Dupont Chem. Co.)가 사용될 수 있다.
- 90> 또한, 알루미늄은 유기 템플레이트가 배제되는 경우 핵 생성에 매우 중요한 역할을 하는 성분으로서, 이러한 알루미늄 원으로는 알루미늄산 나트륨, 수산화알루미늄 등이 있다.
- 91> 본 발명에 따르면, ZSM-5 제조용 반응 혼합물 내의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 약 20~100으로 조절되는 것이 바람직한데, 이는 몰 비가 20 미만이면 모데나이트 상이 생성되어 순수한 ZSM-5를 합성하기가 매우 어려운 반면, 100을 초과하면 핵 생성 자체가 어려워 순수한 ZSM-5를 합성하기 곤란하기 때문이다. 보다 바람직한 범위는 약 20~67이다. 특히, 미국특허번호 제 5,240,892호에는 ZSM-5의 생성을 위하여는 50 이하의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰 비가 가장 바람직하다고 보고되었으나, 본 발명의 경우에는 50 이상의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비에서도 실질적으로 100%의 결정화도 및 형태(morphology)가 매우 우수한 ZSM-5를 합성할 수 있다.
- 92> 한편, 본 발명의 반응 혼합물에 사용되는 물은 이미 알려진 바와 같이 수열 합성에 필수적인 물질로서 종류수가 바람직하다. 이러한 반응 혼합물 내 물의 함량은 결정화 반응에 큰 영향을 미치는데, 본 발명의 경우에는 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 몰 비가 15~42 범위, 바람직하게는 22.5~29로 조절된다. 반응 혼합물 중 물의 함량이 지나치게 높으면 결정화 속도가 저하되어 결정화 반응시간이 과다하게 증가될 뿐만 아니라, 특히 수율이 저하되므로 적절한 조절이 요구된다.

- 93> 한편, 본 발명에 따르면, 전술한 바와 같이 특정 조성비로 구성된 반응 혼합물은 2 단계 후속 공정 중 먼저 핵 생성 반응 단계를 거치게 된다. 핵 생성을 유도하기 위하여는 상기 반응 혼합물을 약 2~20 시간 동안 약 180~210℃의 온도에서 반응시킨다. 이때, 반응 혼합물 중 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비를 고려하여 $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰 비가 조절되고, 이에 따라 핵 생성 반응 시간을 달리할 필요성이 있는 바, 그 이유는 다음과 같다.
- 94> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 상대적으로 높은 경우(즉, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰 비가 29 이상인 경우)에는 $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰 비가 0.09~0.14 범위에서 순수한 ZSM-5의 합성이 가능하기 때문에 핵 생성 반응 시간을 비교적 자유롭게 조절할 수 있다. 특히, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 29 이상에서는 최종 제조된 ZSM-5가 육방정(hexagonal)의 결정 형태를 갖게 된다.
- 95> 반면, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 낮을 경우(즉, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰 비가 29 미만인 경우)에는 $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰 비가 0.1보다 높으면, ZSM-5 및 모더나이트 상이 동시에 생성되거나 모더나이트 상만이 생성되므로 $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰 비를 0.1 이하로 유지할 필요가 있다. 그러나, $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰 비가 0.07 미만으로 낮아지면 결정화 반응 자체가 일어나기 곤란하게 되므로 0.07~0.1의 범위로 유지하는 것이 바람직하다. 상기 경우에는 핵 생성 반응 및 결정화 반응 속도가 느려지므로 결정화 반응시간이 길어진다. 특히, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰 비가 29 미만에서는 최종 제조된 ZSM-5가 나선형(spiral shape)의 결정 형태를 갖게 된다.
- 96> 특히, 모더나이트가 생성되는 영역인 22 이하의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰 비에서는 순수한 ZSM-5가 생성되기 어려우므로 핵 생성 반응 단계의 반응 시간을 10~20시간 정도로 길게 유지하는 것이 바람직하다. 상기 경우에는 후속 단계의 결정화 반응 속도가 매우 느려지게 되어 결정화 반응 단계의 반응시간을 96~200시간을 유지해야 순수한 ZSM-5 결정이 얻어짐을 유의해야 한다.

- 97> 한편, 2 단계로 이루어지는 가변 온도 단계 중 제1 단계인 핵 생성 반응 시간이 지나치게 짧으면, 낮은 온도에서 단일 온도 합성(single low temperature synthesis)을 하는 것과 유사한 결과가 발생한다. 반면, 핵 생성 반응 시간이 지나치게 길면, 높은 온도에서 단일 온도 합성(single high temperature synthesis)을 하는 것과 유사한 결과가 발생하며, 이에 따라 결정 크기 분포가 매우 넓어지므로 촉매로 사용하는데 많은 제약이 따른다. 특히, 핵 생성 반응 온도는 후속 반응인 결정화 반응 단계보다 상대적으로 높게 설정되는데, 적절한 온도 범위에 미달하는 경우에는 급속한 핵 생성 반응이 일어나기 어려운 반면, 초과하는 경우에는 핵 생성 반응 및 결정성장 반응이 동시에 일어나기 때문에 결정 크기 분포 조절이 곤란하므로 이에 대한 주의가 요구된다. 상기의 점을 고려하여, 본 발명에서 핵 생성 반응 온도는 약 180~210℃, 바람직하게는 약 180~190℃로 조절된다.
- 98> 상기 핵 생성 반응이 완료된 후에는 결정화도를 증가시키기 위한 결정화 반응 단계가 수행되며, 실질적으로 100%의 결정화도에 이르도록 하는 것이 바람직하다. 이러한 결정화 반응 단계의 온도 범위 및 시간은 전술한 바와 같이 반응 혼합물의 조성 등을 고려하여 결정되며, 상기 핵 생성 반응 단계보다 상대적으로 낮은 온도 범위인 130~170℃, 바람직하게는 약 150~170℃에서 10~200시간 동안 유지시켜 수행한다.
- 99> 본 발명의 방법에 따르면, ZSM-5는 매우 좁은 입도 분포로 평균 결정 크기가 1~6 μm , 바람직하게는 2~3 μm 에서 자유롭게 조절되면서 제조될 수 있다.
- 100> 한편, 상술한 방법에 따라 얻어진 생성물의 상 규명 및 결정화도의 계산은 X-선 회절 분석장치(예를 들면, Rigaku Model D/Max III)를 이용하여 ZSM-5의 특성 피크(peak)에 해당하는 2θ 7~9° 및 22~25° 데이터를 수집함으로써 수행될 수 있다. 생성물의 morphology의 경우, 주

사전자현미경(SEM; 예를 들면, Akasi Alpha 25A)을 통하여 확인할 수 있으며, 생성물에 대한 BET(예를 들면, Micromeritics Co. ASAP 2010) 분석을 통하여 비표면적을 측정할 수 있다.

01> 이하 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴해보지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

02> [실시예 1]

03> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 1.65g을 넣고 증류수 48.8g 및 10중량%의 NaOH 용액 8.8g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 18.8g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 300ml의 테플론 용기에 옮겼고, 도 1에 도시된, 샘플 채취구가 장착된 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 40시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 0.2 μ m인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 다음 증류수로 충분히 여과하였다. 그 후, 100℃에서 10시간 동안 건조시켜 특성 분석을 하였다. 도 2a에 상기와 같이 얻어진 시료에 대한 XRD 결과를 나타내었고, 도 2b에는 입도 분포 및 SEM을 나타내었다. 또한, BET 비표면적 및 평균 결정 크기는 하기 표 1에 나타내었다.

104> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

105> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=67$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

106> [실시예 2]

07> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 49.4g 및 10중량%의 NaOH 용액 7.5g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 19.4g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1 시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 35시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과로도 3a, 3b 및 표 1에 나타내었다.

108> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

109> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

110> [실시예 3]

111> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 57g 및 10중량%의 NaOH 용액 1.8g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 27g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 35시간 동안 유지하였다. 반

응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 4a, 도 4b 및 표 1에 나타내었다.

.12> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

.13> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

.14> [실시예 4]

.15> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 46g 및 10중량%의 NaOH 용액 6.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 16g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 30시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 5a, 도 5b 및 표 1에 나타내었다.

.116> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

.117> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

.118> [비교예 1]

.119> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수

46g 및 10중량%의 NaOH 용액 6.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 16g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 9시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 6a, 도 6b 및 표 1에 나타내었다.

120> 본 비교예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

121> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

122> [실시예 5]

123> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 46g 및 10중량%의 NaOH 용액 14.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 16g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 30시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 7a, 도 7b 및 표 1에 나타내었다.

124> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

125> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.14$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

26> [실시예 6]

27> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 17.8g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.8g을 넣고 증류수 54g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 14g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 36시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 8a, 도 8b 및 표 1에 나타내었다.

128> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

129> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.09$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

130> [실시예 7]

131> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.8g을 넣고 증류수 47g 및 10중량%의 NaOH 용액 12.4g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 17g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 30시간 동안 유지하였다. 반

응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 9a, 도 9b 및 표 1에 나타내었다.

132> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

133> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.14$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

134> [실시예 8]

135> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 3.3g을 넣고 증류수 51.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 21.6g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 42시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 10a, 도 10b 및 표 1에 나타내었다.

136> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

137> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

138> [실시예 9]

139> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 90g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 35g을 서서히 가한 후, 증류수 36.9g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 5.0g을 넣고 증류수 36.9g을 첨가한 후 자석

식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 36시간 동안 반응을 수행하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 11a, 도 11b 및 표 1에 나타내었다.

40> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

41> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15$.

42> [실시예 10]

43> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 3.9g을 넣고 증류수 52.3g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 22.3g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 42시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 12a, 도 12b 및 표 1에 나타내었다.

44> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

45> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=29$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

46> [실시예 11]

- 47> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 14.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 4.4g을 넣고 증류수 56g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 26g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 66시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 13a, 도 13b 및 표 1에 나타내었다.
- 48> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:
- 49> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.
- 50> [실시예 12]
- 51> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 7.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 5.0g을 넣고 증류수 59g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 29g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후, 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 10시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 96시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 14a, 도 14b 및 표 1에 나타내었다.
- 152> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

53> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=22$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.085$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

54> [실시예 13]

55> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 5.5g을 넣고 증류수 62g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 32g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 20시간 동안 유지한 다음, 150℃로 냉각시켜 20시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 15a, 도 15b 및 표 1에 나타내었다.

56> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

57> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.07$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.5$.

58> [실시예 14]

59> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 65g 및 10중량%의 NaOH 용액 8.2g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 35g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 19시간 동안 유지하였다. 반

응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 16a, 도 16b 및 표 1에 나타내었다.

60> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

61> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.12$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27$.

62> [실시예 15]

63> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 65g 및 10중량%의 NaOH 용액 9.8g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 35g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 14시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 17a, 도 17b 및 표 1에 나타내었다.

164> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

165> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.125$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27$.

166> [실시예 16]

167> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3

시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 66g 및 10중량%의 NaOH 용액 6.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 36g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 17시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 18a, 도 18b 및 표 1에 나타내었다.

68> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

69> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27$.

70> [실시예 17]

71> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60 g을 넣고 200 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 66g 및 10중량%의 NaOH 용액 5.9g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 36g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 19시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 19a, 도 19b 및 표 1에 나타내었다.

172> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

73> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.11$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27$

74> [실시예 18]

75> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60 g을 넣고 200 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4 g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 64g 및 10중량%의 NaOH 용액 10.42g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 34g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료된 후에는 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 17시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 20a, 도 20b 및 표 1에 나타내었다.

176> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

177> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.12$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27$.

178> [실시예 19]

179> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60 g을 넣고 200 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4 g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 64g 및 10중량%의 NaOH 용액 13.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 33g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지

승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 19시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 21a, 도 21b 및 표 1에 나타내었다.

80> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

81> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=67$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.13$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27$.

82> [실시예 20]

83> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 3.3g을 넣고 증류수 51.6g 및 10중량% NaOH 용액 2.2g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 37.8g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면, 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 20시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 22a, 도 22b 및 표 1에 나타내었다.

184> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

185> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27$.

186> [비교예 2]

187> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안

교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 3.3g을 넣고 증류수 51.6g 및 10중량% NaOH 용액 2.2g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 37.8g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 10시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 23a, 도 23b 및 표 1에 나타내었다.

88> 본 비교예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

89> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27$.

190> [실시예 21]

191> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 14.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 4.4g을 넣고 증류수 71.9g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 41.9g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 6시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 22시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 24a, 도 24b 및 표 1에 나타내었다.

192> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

193> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27$.

34> [비교예 3]

35> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 14.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 4.4g을 넣고 증류수 71.9g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 41.9g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 17시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 25a, 도 25b 및 표 1에 나타내었다.

96> 본 비교예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

97> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27$.

98> 하기 실시예 22~26는 2 단계의 반응(핵 생성 반응 및 결정화 반응) 중에서 제1 단계인 핵 생성 반응의 시간이 최종 생성물에 미치는 영향을 규명하기 위한 것이다.

99> [실시예 22]

100> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60 g을 넣고 200 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4 g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 49.6g 및 10중량%의 NaOH 용액 14.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 19.7g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃

까지 승온시켜 2시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 16시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 26a, 도 26b 및 하기 표 2에 나타내었다.

01> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

02> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.14$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=23.5$.

03> [실시예 23]

04> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 49.6g 및 10중량%의 NaOH 용액 14.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 19.7g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 4시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 12시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 27a, 도 27b 및 하기 표 2에 나타내었다.

05> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

06> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.14$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=23.5$.

07> [실시예 24]

08> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200 rpm으로 3시간 동안 교반하였

다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 70.6g 및 10중량%의 NaOH 용액 12.3g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 40.6g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃ 까지 승온시켜 3시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 20시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 28a, 도 28b 및 하기 표 2에 나타내었다.

09> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

10> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.13$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=29$.

11> [실시예 25]

12> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 70.6g 및 10중량%의 NaOH 용액 12.3g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 40.6g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃ 까지 승온시켜 4시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 17시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 29a, 도 29b 및 하기 표 2에 나타내었다.

213> 본 실시예에서 물 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

17> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.13$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=29$.

18> [실시예 26]

19> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox AS-40 60g을 넣고 200 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 200 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 70.6g 및 10중량%의 NaOH 용액 12.3g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 그 다음, 비이커 2의 용액 및 잔여 증류수 40.6g을 비이커 1에 서서히 첨가한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 완료되면 실시예 1에서와 동일한 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 승온시켜 5시간 동안 유지한 다음, 165℃로 냉각시켜 14시간 동안 유지하였다. 반응이 완결된 후에는 실시예 1과 동일한 방식으로 특성 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 30a, 도 30b 및 하기 표 2에 나타내었다.

17> 본 실시예에서 몰 기준으로 반응 혼합물의 조성은 다음과 같았다:

18> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.13$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=29$.

19>

【표 1】

실시예	반응시간(hrs)		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 비율	Na ₂ O/SiO ₂ 비율	BET 표면적(m ² /g)*	평균결정크기(μm)
	190℃	150℃				
1	2	40	67	0.115	351	2
2	2	35	56	0.115	365	2
3	2	35	50	0.10	373	2
4	2	30	50	0.115	379	2
비교예 1	9	0	50	0.115	370	6
5	2	30	50	0.14	358	2
6	2	36	40	0.09	375	2
7	2	30	40	0.14	363	2
8	2	42	33	0.115	364	2
9	2	36	33	0.115	375	2
10	2	42	29	0.115	362	2
11	2	66	25	0.10	370	1.5
12	10	96	22	0.085	387	1.5
13	20	200	20	0.07	394	1
실시예	반응시간(hrs)		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 비율	Na ₂ O/SiO ₂ 비율	BET 표면적(m ² /g)*	평균결정크기(μm)
	190℃	165℃				
14	2	19	50	0.12	379	2
15	2	14	50	0.125	355	3
16	2	17	50	0.115	387	3
17	2	19	56	0.11	392	3
18	2	17	56	0.12	386	3
19	2	19	67	0.13	391	3
20	2	20	33	0.115	386	2
비교예 2	10	0	33	0.115	373	3
21	6	22	25	0.10	390	2
비교예 3	17	0	25	0.10	379	3

20> 【표 2】

실시예	반응시간(hrs.)		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 비율	Na ₂ O/SiO ₂ 비율	BET 표면적(m ² /g)*	평균결정크기(μm)
	190℃	165℃				
22	2	16	50	0.14	377	2.2
23	4	12	50	0.14	384	3.0
24	3	20	56	0.13	388	2.5
25	4	17	56	0.13	386	2.7
26	5	14	56	0.13	383	3.2

12> * P/P_0 가 0.01~0.05의 압력에서 5 point를 측정한 BET 비표면적 측정치이다.

12> 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 가변 온도를 이용한 2 단계 공정(즉, 핵 생성 반응 단계 및 결정화 반응 단계)을 통하여 ZSM-5를 제조하는 경우, 전체적으로 비표면적이 350 이상을 나타내는 양질의 ZSM-5을 얻을 수 있었다. 또한, 상기 실시예 4 및 비교예 1을 대비하면, 같은 조성의 반응 혼합물을 이용함에도 불구하고 온도를 달리하여 핵 생성 반응(190℃) 및 결정화 반응(150℃)을 수행하는 실시예 4가 핵 생성 반응 및 결정화 반응 온도를 동일 온도(190℃)에서 수행하는 비교예 1에 비하여 결정의 크기 및 입도 분포 면에서 현저히 상이하다는 점이 확인되었다. 즉, 실시예 4에서는 도 5b에서와 같이 평균 결정 크기가 약 2 μ m인 반면, 비교예 1에서는 도 6b에서와 같이 평균 결정 크기가 약 5~6 μ m이었을 뿐만 아니라 입도 분포도 매우 넓은 것을 알 수 있다.

23> 한편, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰 비가 50 또는 56으로 조절된 실시예 22~26의 경우, 표 2에서 알 수 있듯이 핵 생성 반응 단계의 반응 시간이 길수록 최종 생성물의 결정 크기가 증가함과 동시에 입도 분포가 넓어지는 점이 확인되었다. 또한, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 33(실시예 20 및 비교예 2) 및 25(실시예 21 및 비교예 3)으로 조절된 경우, 표 1, 도 22b(실시예 20), 도 23b(비교예 2), 도 24b(실시예 21), 도 25b(비교예 3)으로부터 알 수 있듯이, 가변 온도를 이용한 2 단계 공정에서는 단일 온도에서 합성되는 경우에 비하여 결정 크기 및 입도 분포가 작아지는 것을 알 수 있다.

24> 상기의 점을 고려할 때, 본 발명에서와 같이 반응 혼합물을 가변 온도를 이용한 2 단계 공정으로 구성하고, 제1 단계 반응인 핵 생성 반응 시간을 조절함으로써 최종 제조되는 ZSM-5

의 비표면적에 특별한 영향을 주지 않으면서 결정 크기 및 입도 분포를 용이하게 조절할 수 있음이 확인되었다.

【발명의 효과】

- 25> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 유기 템플레이트 및 결정 종을 사용함이 없이 가변 온도를 이용한 2 단계 공정을 통하여 결정의 크기 및 입도 분포를 용이하게 조절하면서 실질적으로 100% 결정화도를 갖는 양질의 ZSM-5를 제조할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

실리카 원, 알칼리 금속 산화물 원, 알루미나 원 및 물로 이루어지며, 몰 기준으로 M_2O/SiO_2 0.07~0.14, H_2O/SiO_2 15~42, 및 SiO_2/Al_2O_3 20~100인 조성을 갖는 반응 혼합물을 제공하는 단계, 상기에서 M은 알칼리 금속 이온임;

상기 반응 혼합물을 제조하고자 하는 ZSM-5의 결정 크기 및 입도 분포에 따라 2~20 시간의 범위 내에서 조절된 시간 동안 180~210℃의 온도에서 유지시켜 핵 생성 반응시키는 단계; 및

상기 핵 생성된 반응물을 130~170℃에서 10~200시간 동안 유지시켜 결정화 반응시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속 산화물 원은 알칼리 금속 수산화물인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속이 나트륨인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, SiO_2/Al_2O_3 의 몰 비가 29 이상인 경우에는 M_2O/SiO_2 의 몰 비가 0.09~0.14의 범위인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰 비가 29 미만인 경우에는 $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 몰 비가 0.07~0.1의 범위인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 알루미나 원은 알루미늄산 나트륨 또는 수산화 알루미늄인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 실리카 원은 콜로이드성 실리카, 규산나트륨, 화이트 카본 및 보헤마이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 ZSM-5는 1~6 μm 의 평균 결정 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 ZSM-5는 2~3 μm 의 평균 결정 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 10】

제4항에 있어서, 상기 ZSM-5가 육방정(hexagonal)의 결정 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 11】

제5항에 있어서, 상기 ZSM-5는 나선형(spiral shape)의 결정 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 12】

제5항에 있어서, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰 비가 22 이하인 경우에는 상기 핵 생성 반응 단계의 반응 시간이 10~20시간 범위인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 13】

제12항에 있어서, 상기 결정화 반응 단계의 반응 시간이 96~200시간 범위인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 14】

제1항에 있어서, 상기 결정화 반응 단계는 결정화도가 실질적으로 100%에 도달할 때까지 수행되는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 15】

실리카 원, 알칼리 금속 산화물 원 및 물을 혼합한 제1 수용액을 제공하는 단계;

알루미나 원, 알칼리 금속 산화물 원 및 물을 혼합한 제2 수용액을 제공하는 단계;

상기 제1 수용액 및 제2 수용액을 혼합하되, 선택적으로 물을 더 첨가하여 몰 기준으로 $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 0.07~0.14, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 15 ~42, 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 20~100인 조성 범위를 갖는 반응 혼합물을 제공하는 단계;

상기 반응 혼합물을 제조하고자 하는 ZSM-5의 결정 크기 및 입도 분포에 따라 2~20 시간의 범위 내에서 조절된 시간 동안 180~210℃의 온도에서 유지시켜 핵 생성 반응시키는 단계; 및

상기 핵 생성된 반응물을 130~170℃에서 10~200시간 동안 유지시켜 결정화 반응시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 16】

제15항에 있어서, 상기 제1 수용액 중 실리카 원의 함량이 21.5~26.7 중량%이고, 상기 제2 수용액 중 알루미늄 원의 함량이 0.9~4.4 중량%인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 17】

제15항에 있어서, 상기 알칼리 금속 산화물 원이 알칼리 금속 수산화물인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 18】

실리카 원, 알칼리 금속 산화물 원 및 물을 혼합한 제1 수용액을 제공하는 단계;

알루미늄 원 및 물을 혼합한 제2 수용액을 제공하는 단계;

상기 제1 수용액 및 제2 수용액을 혼합하되, 선택적으로 물을 더 첨가하여 몰 기준으로 M_2O/SiO_2 0.07~0.14, H_2O/SiO_2 15~42, 및 SiO_2/Al_2O_3 20~100인 조성 범위를 갖는 반응 혼합물을 제공하는 단계;

상기 반응 혼합물을 제조하고자 하는 ZSM-5의 결정 크기 및 입도 분포에 따라 2~20 시간의 범위 내에서 조절된 시간 동안 180~210℃의 온도에서 유지시켜 핵 생성 반응시키는 단계; 및

상기 핵 생성된 반응물을 130~170℃에서 10~200시간 동안 유지시켜 결정화 반응시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 19】

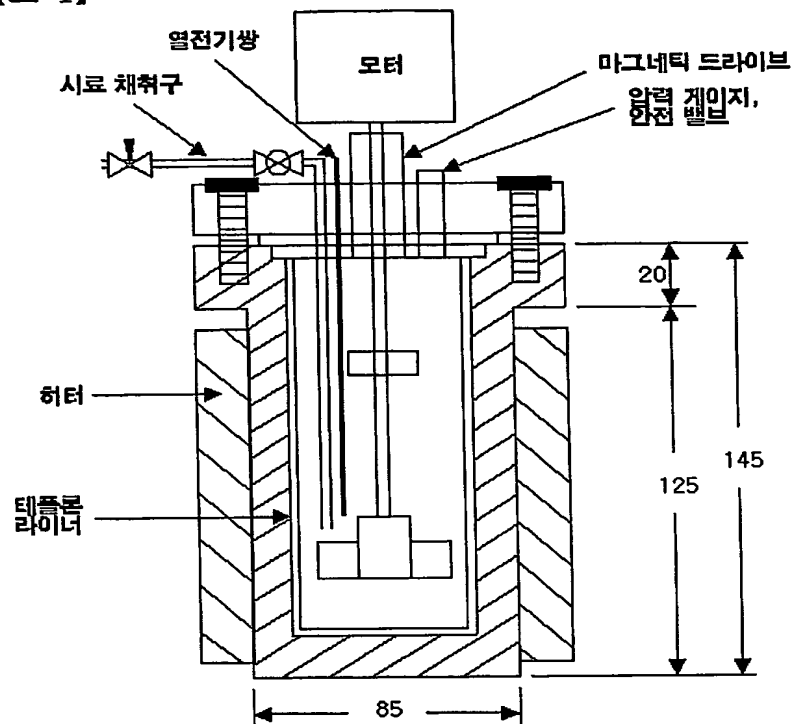
제18항에 있어서, 상기 제1 수용액 중 실리카 원의 함량이 21.5~26.7 중량%이고, 상기 제2 수용액 중 알루미늄 원의 함량이 0.9~4.4 중량%인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 20】

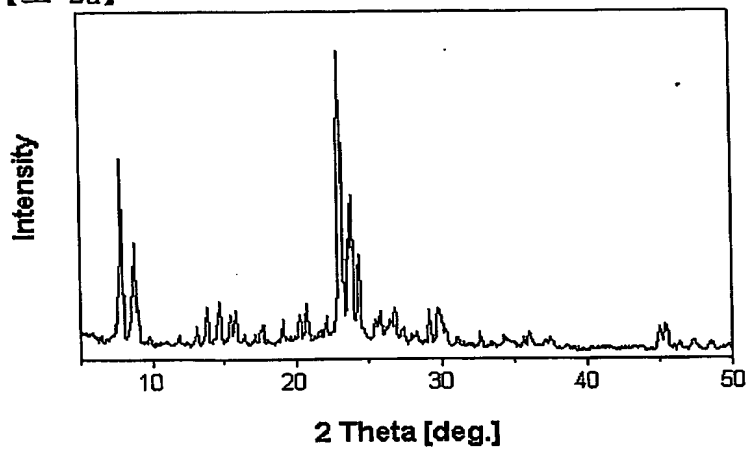
제18항에 있어서, 상기 알칼리 금속 산화물 원이 알칼리 금속 수산화물인 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【도면】

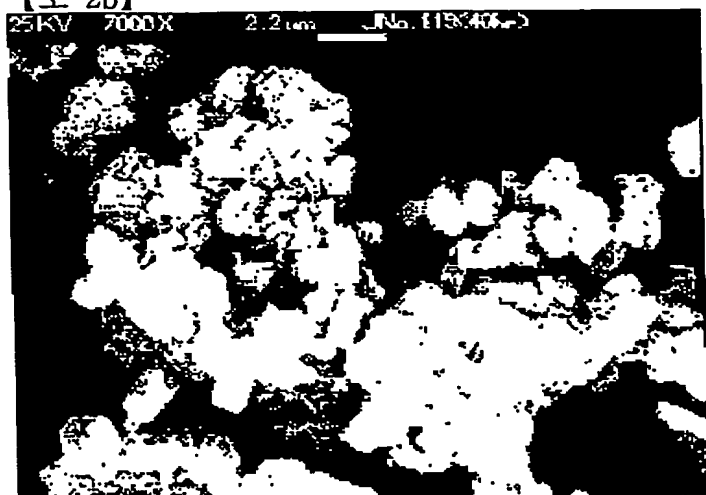
【도 1】



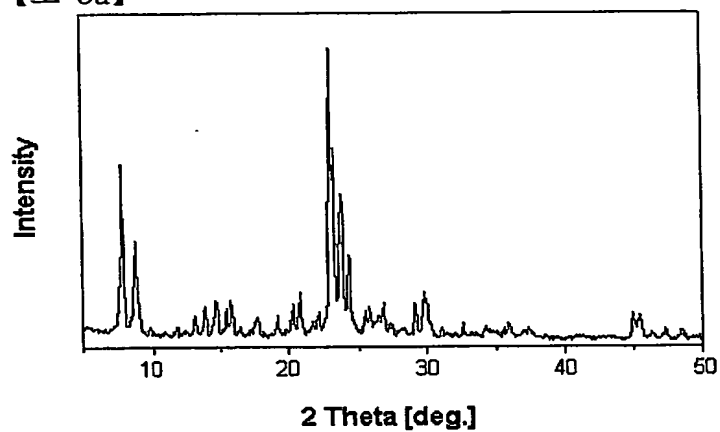
【도 2a】



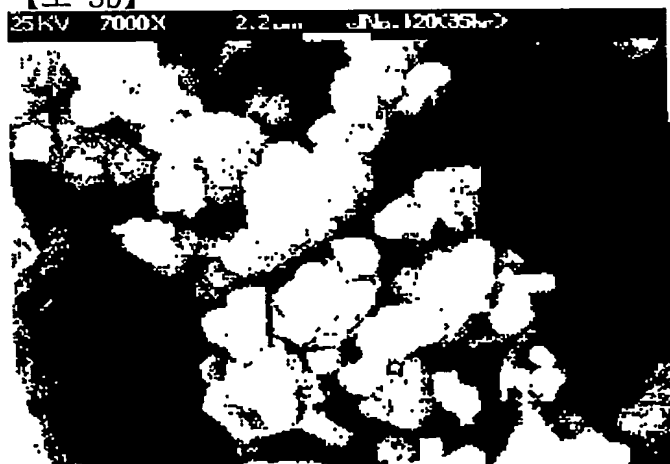
【도 2b】



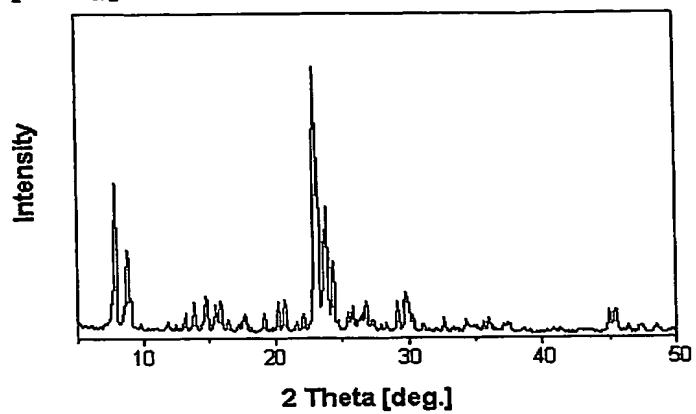
【도 3a】



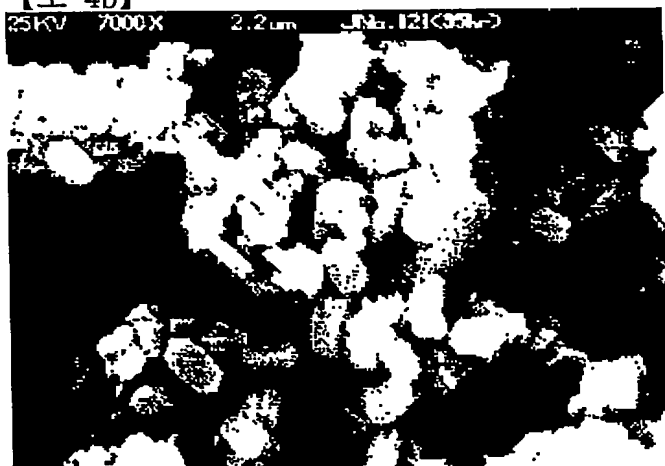
【도 3b】



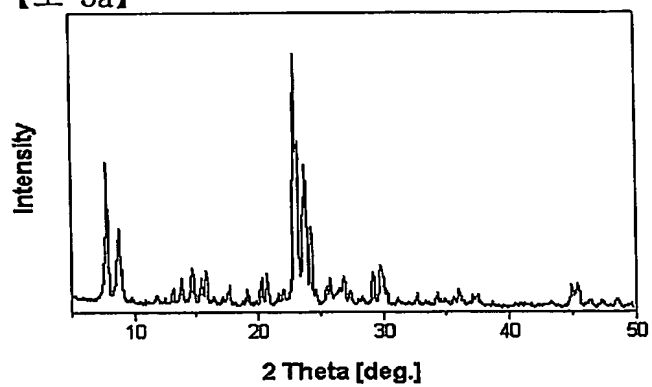
【도 4a】



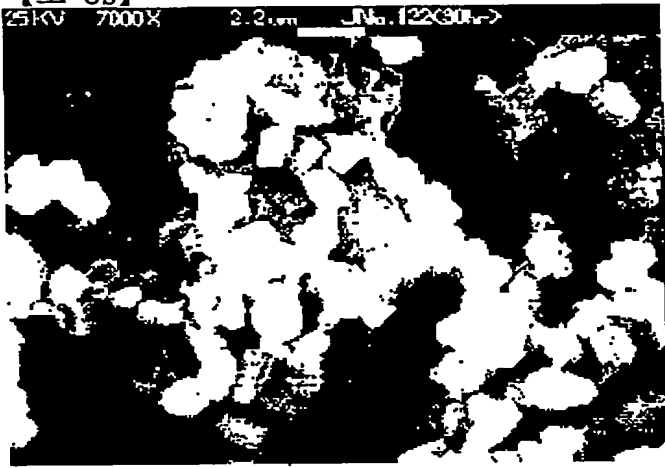
【도 4b】



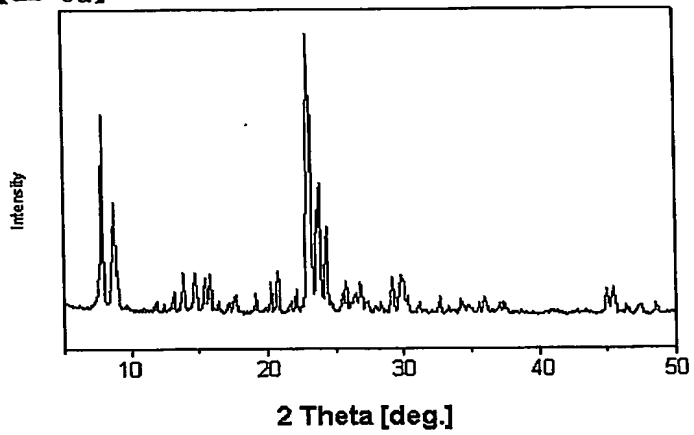
【도 5a】



【도 5b】



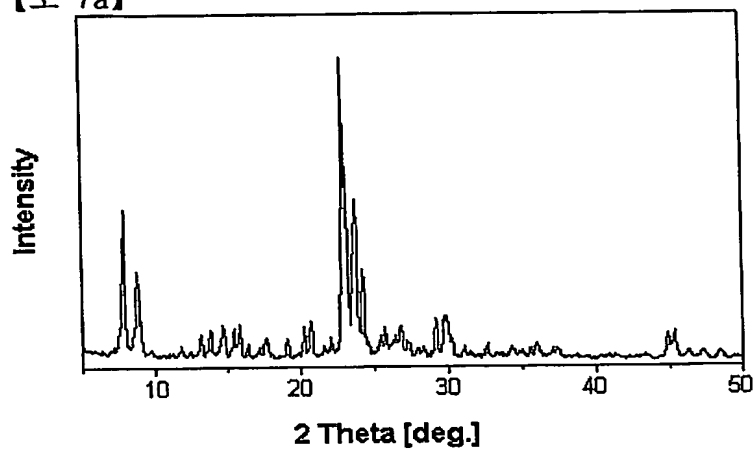
【도 6a】



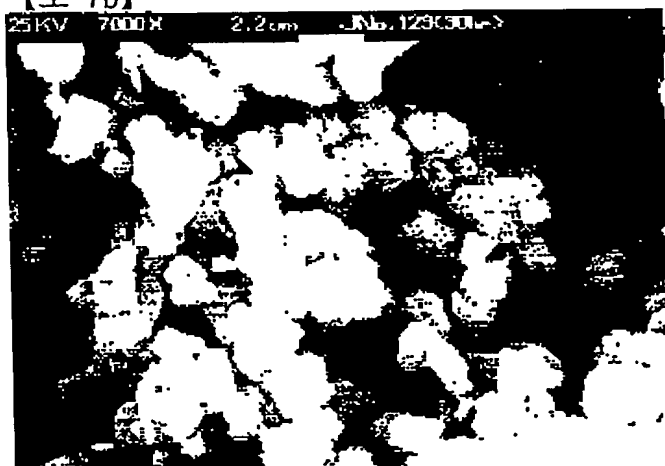
【도 6b】



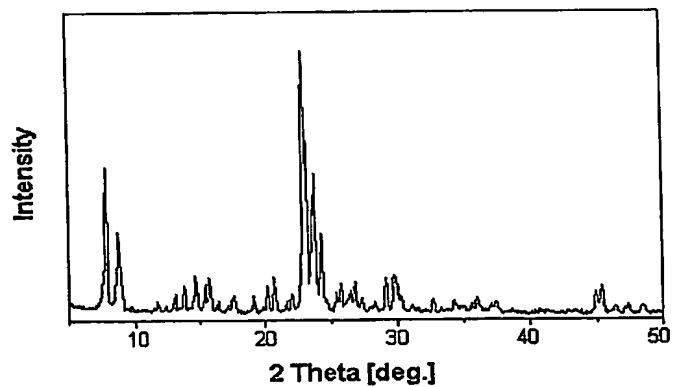
【도 7a】



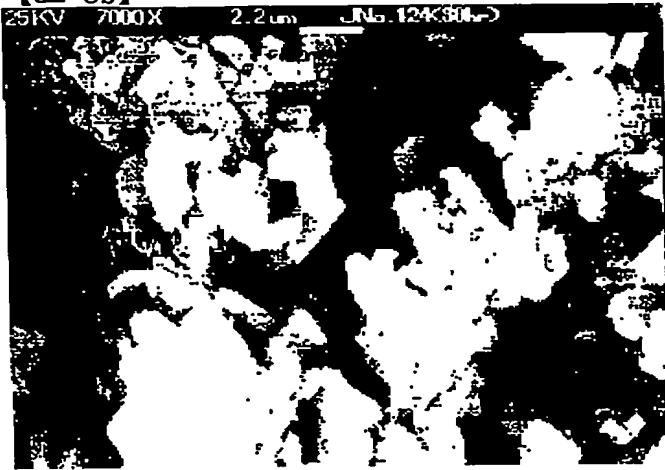
【도 7b】



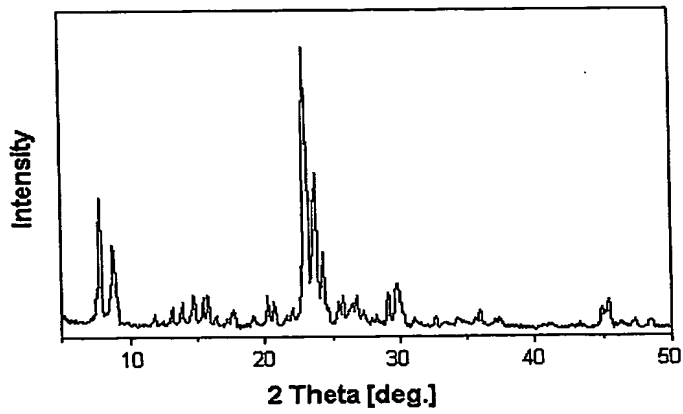
【도 8a】



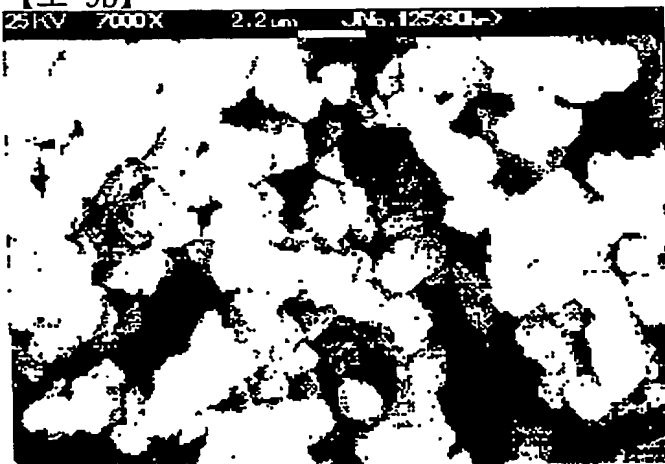
【도 8b】



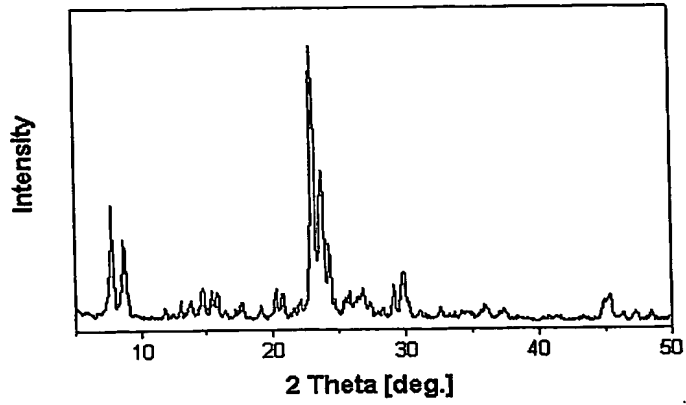
【도 9a】



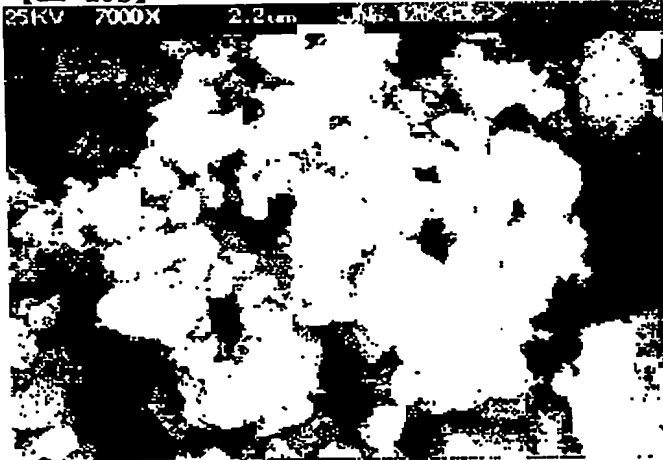
【도 9b】



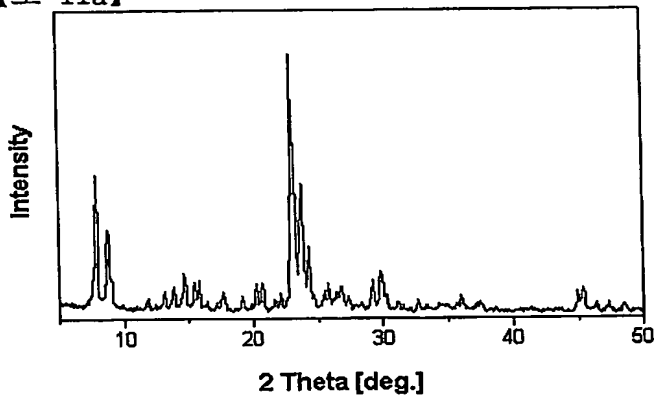
【도 10a】



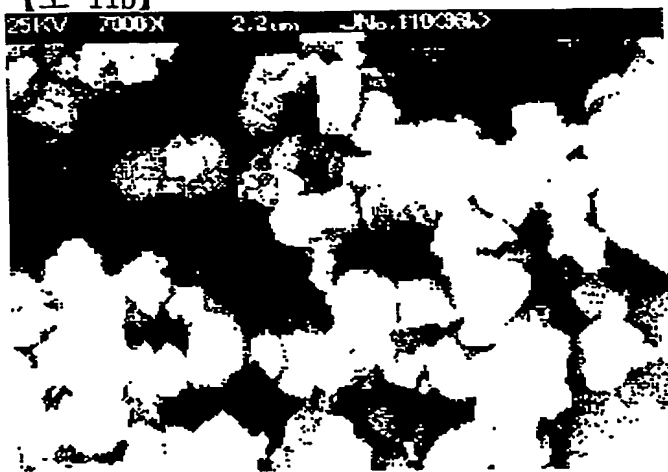
【도 10b】



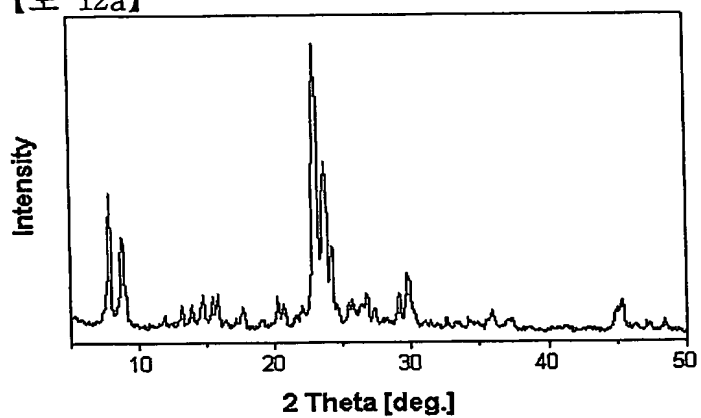
【도 11a】



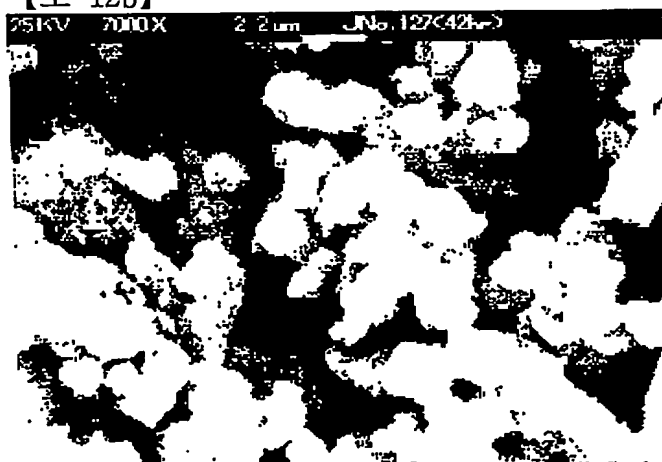
【도 11b】



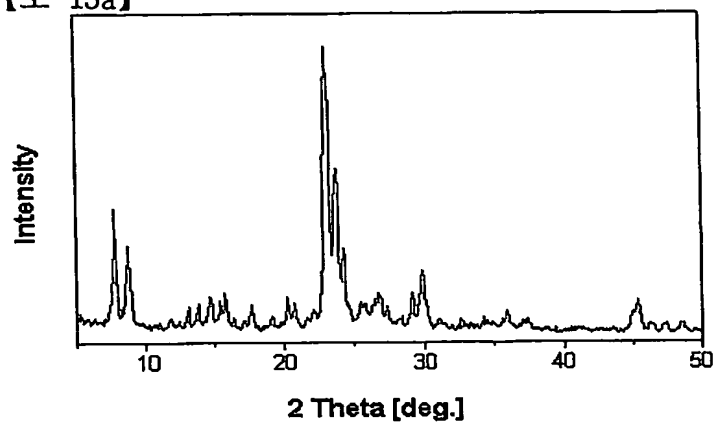
【도 12a】



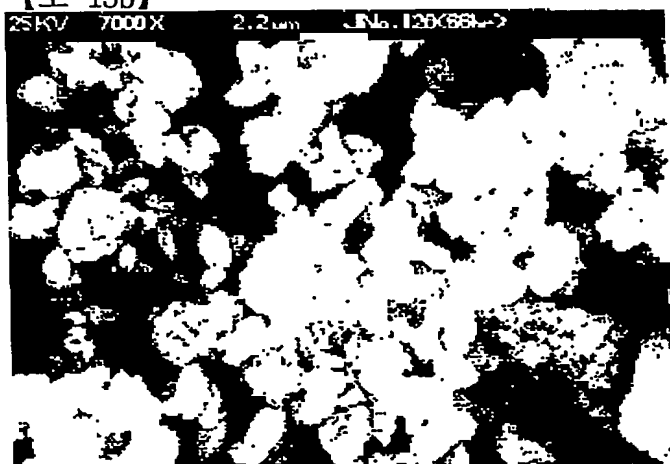
【도 12b】



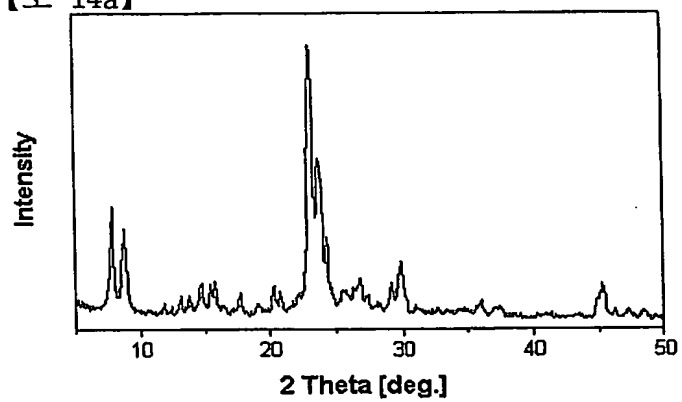
【도 13a】



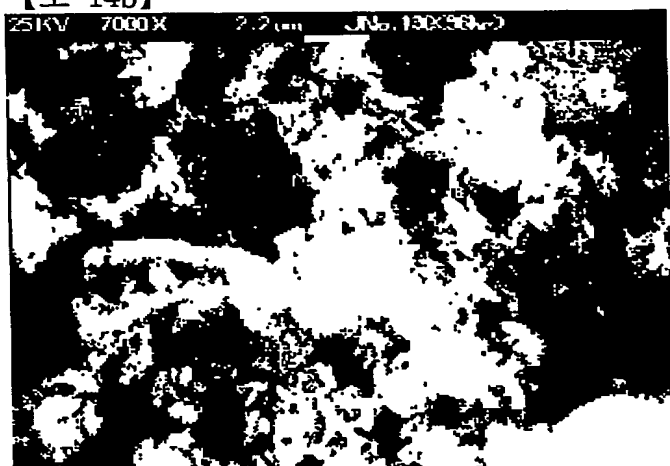
【도 13b】



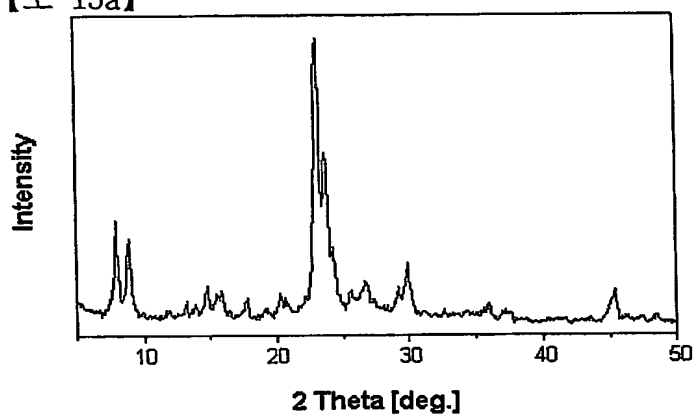
【도 14a】



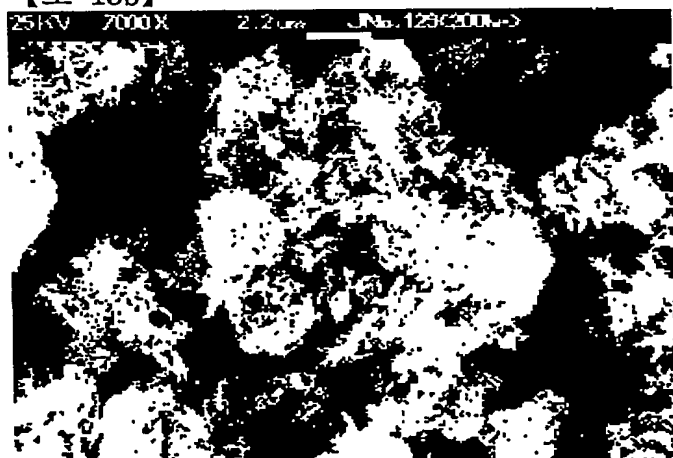
【도 14b】



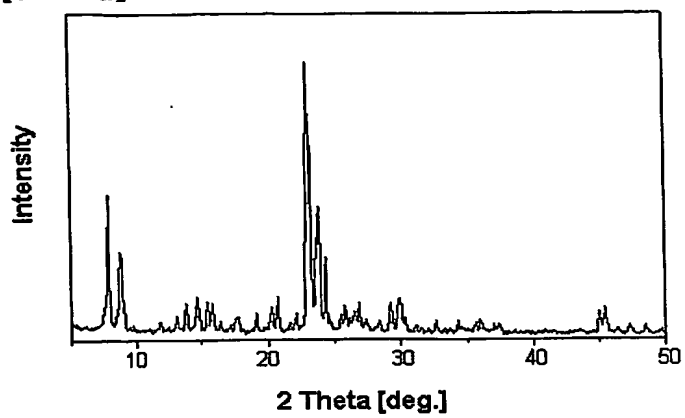
【도 15a】



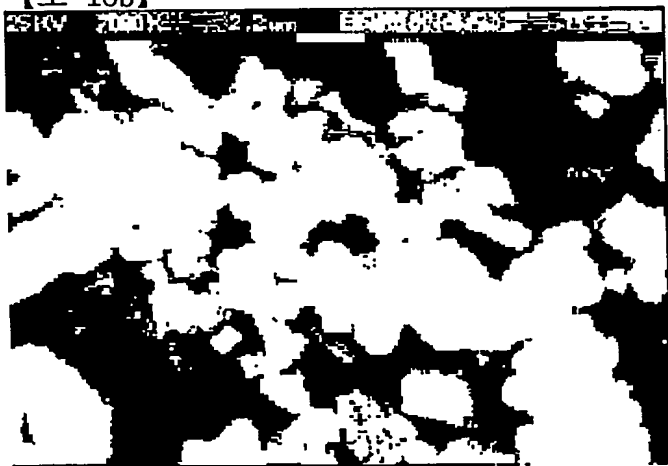
【도 15b】



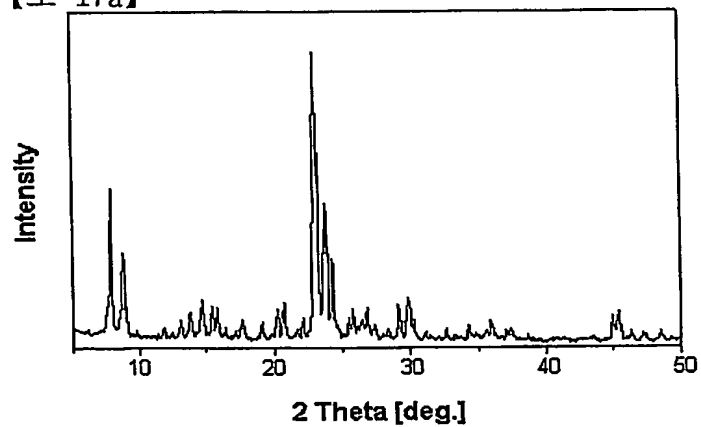
【도 16a】



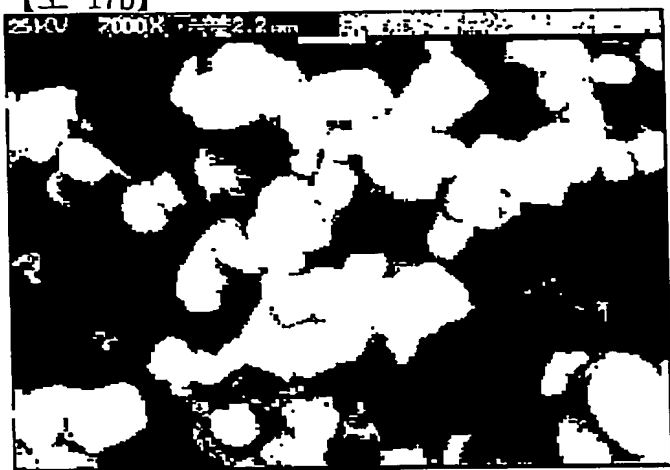
【도 16b】



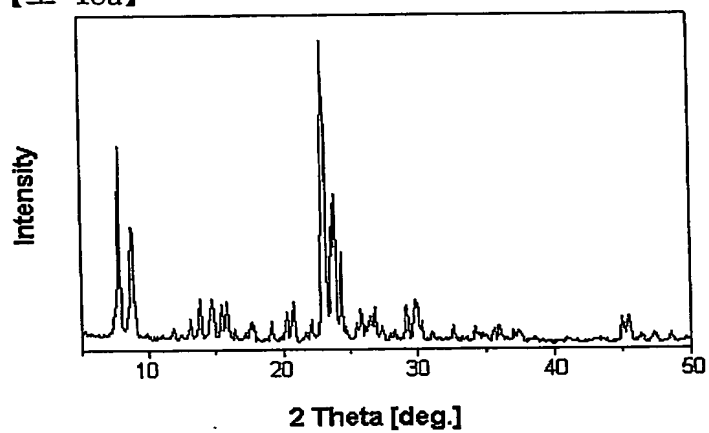
【도 17a】



【도 17b】



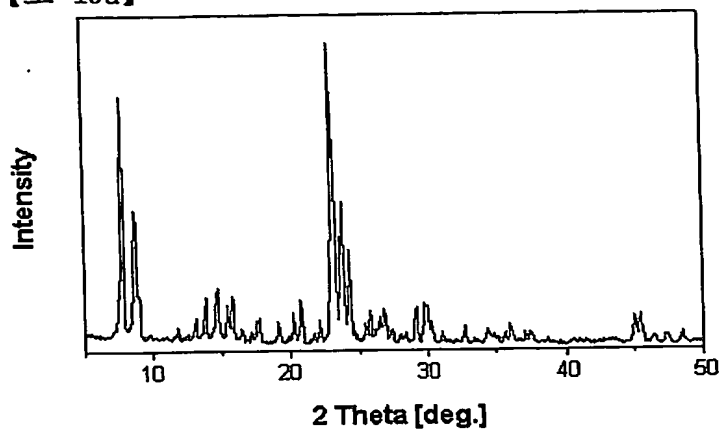
【도 18a】



【도 18b】



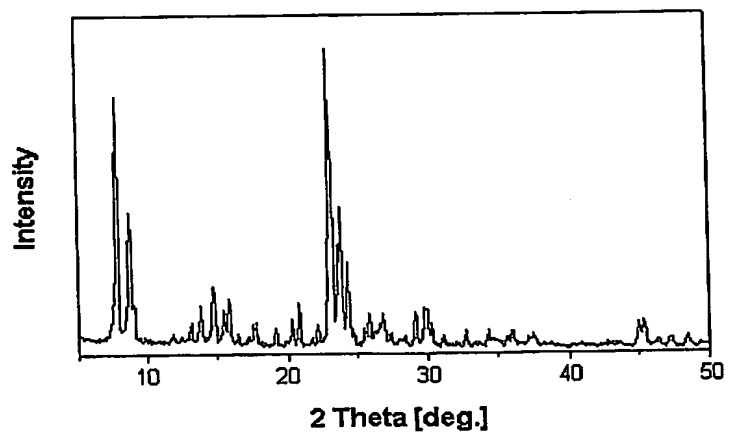
【도 19a】



【도 19b】



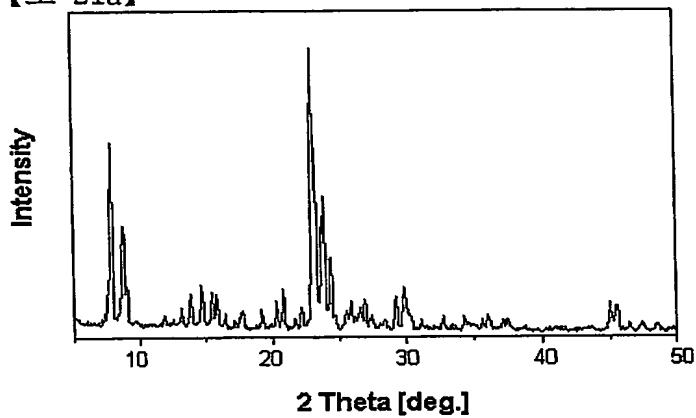
【도 20a】



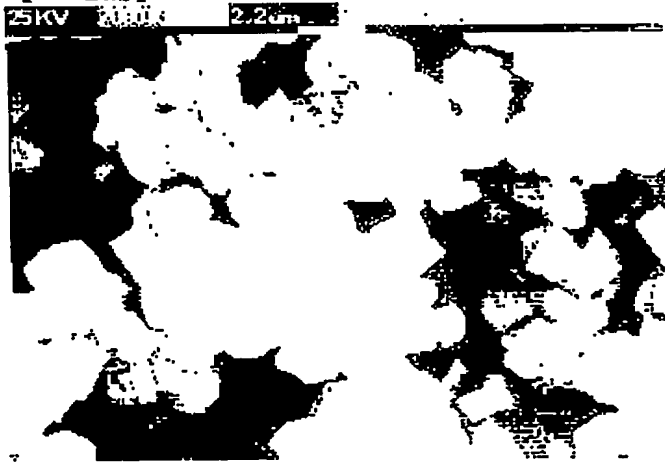
【도 20b】



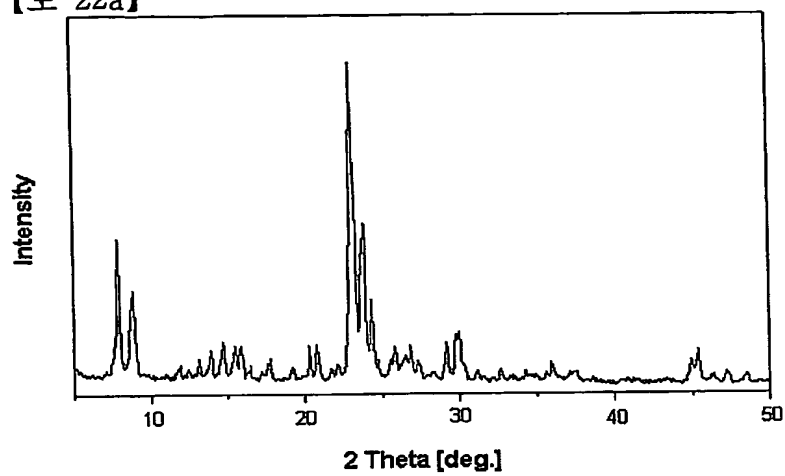
【도 21a】



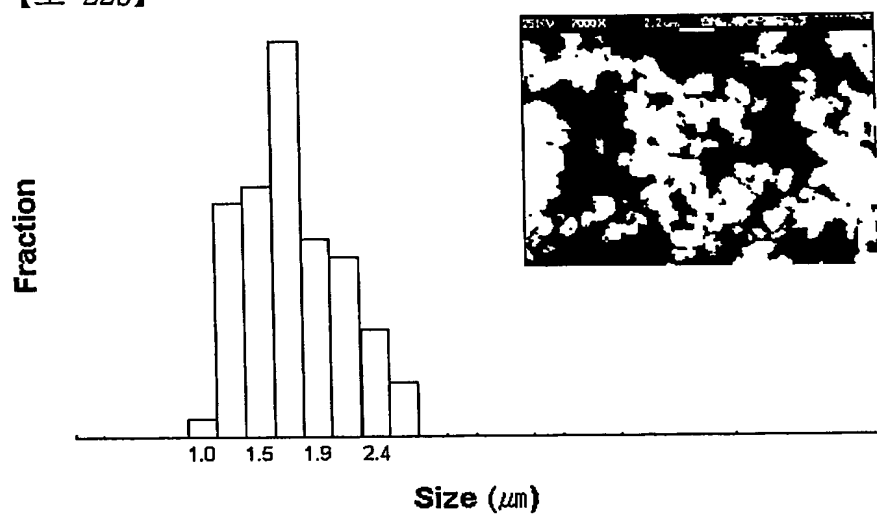
【도 21b】



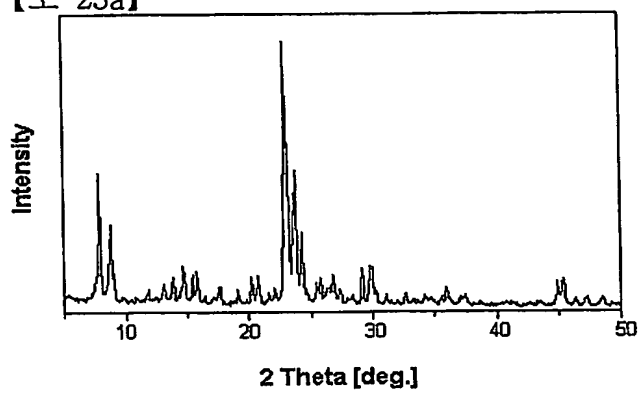
【도 22a】



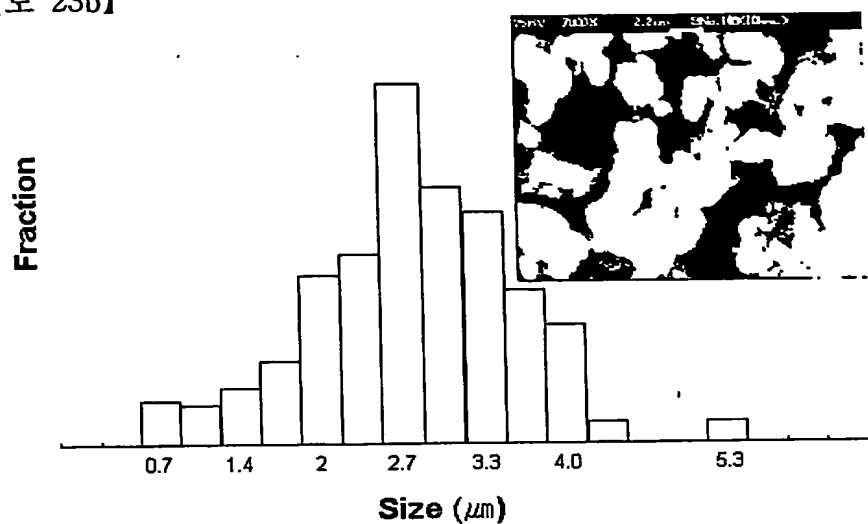
【도 22b】



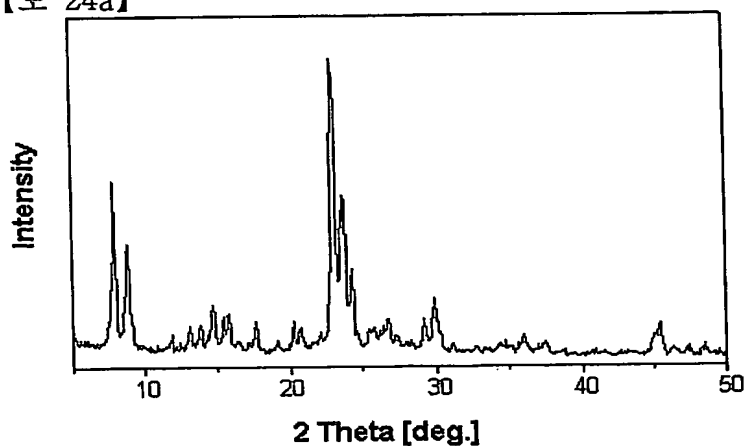
【도 23a】



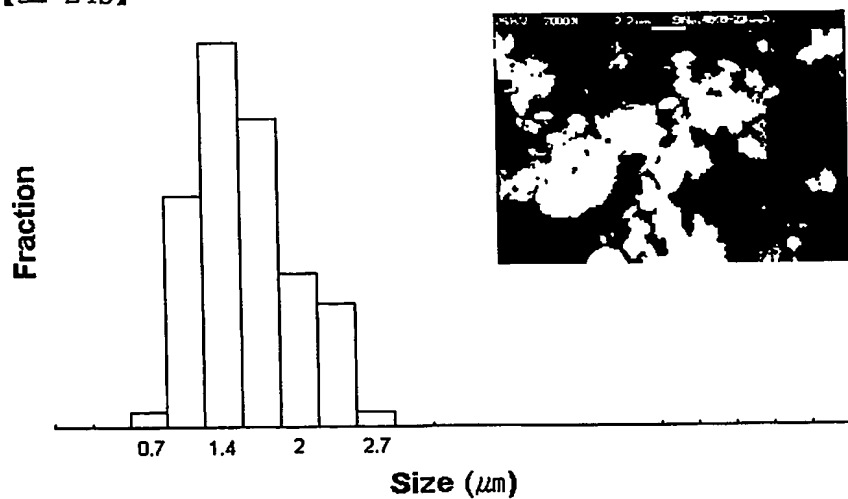
【도 23b】



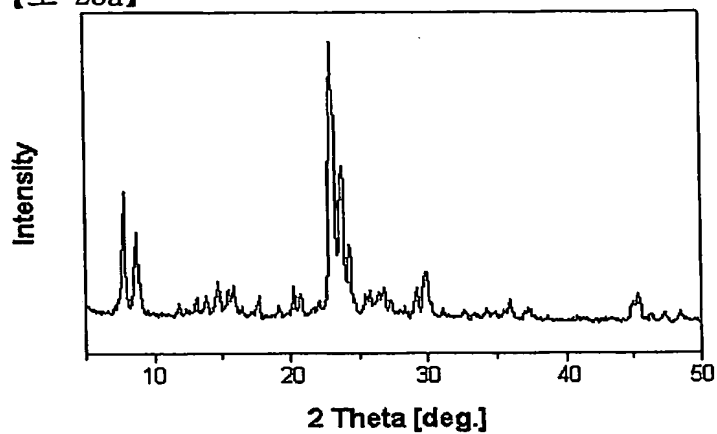
【도 24a】



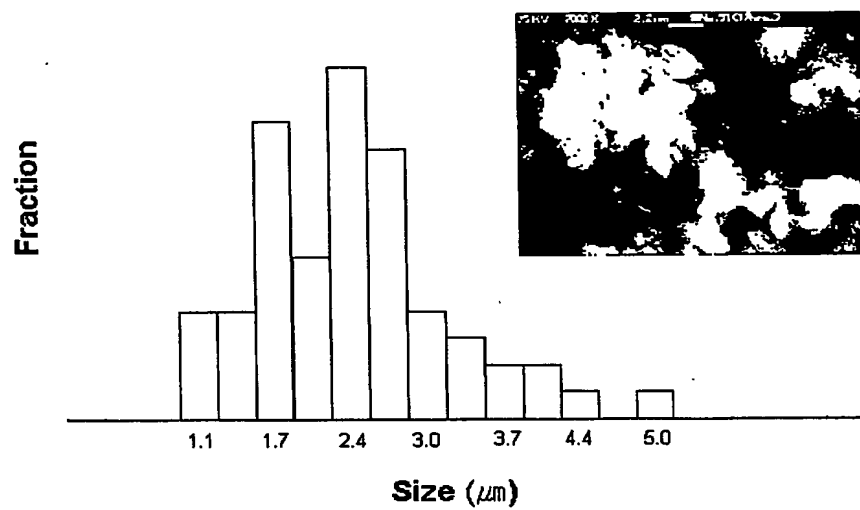
【도 24b】



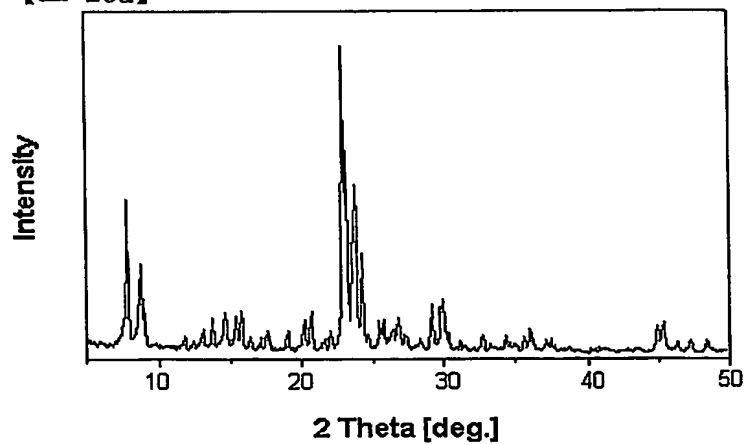
【도 25a】



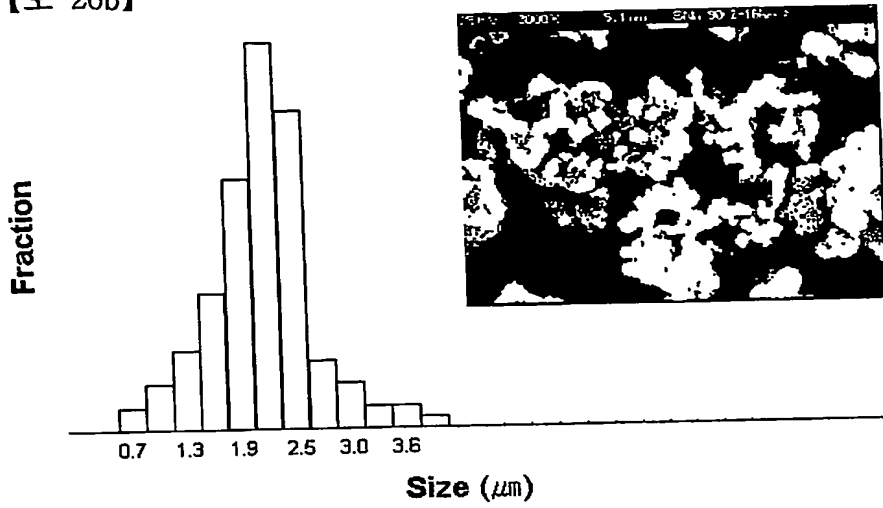
【도 25b】



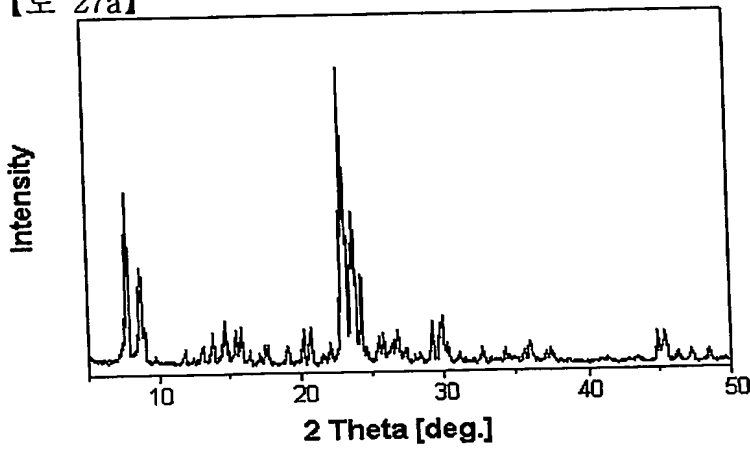
【도 26a】



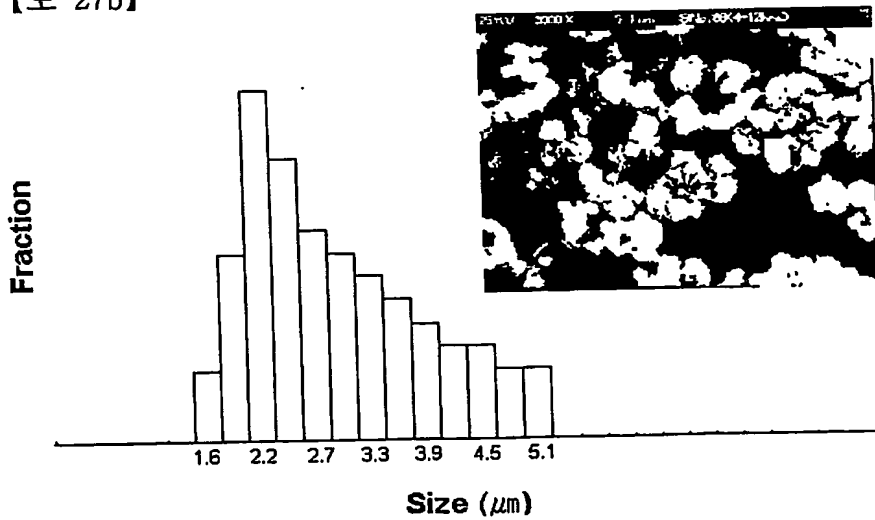
【도 26b】



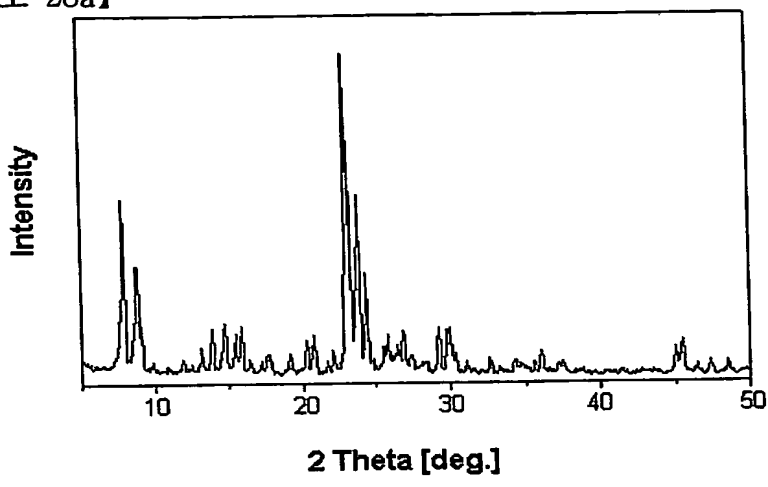
【도 27a】



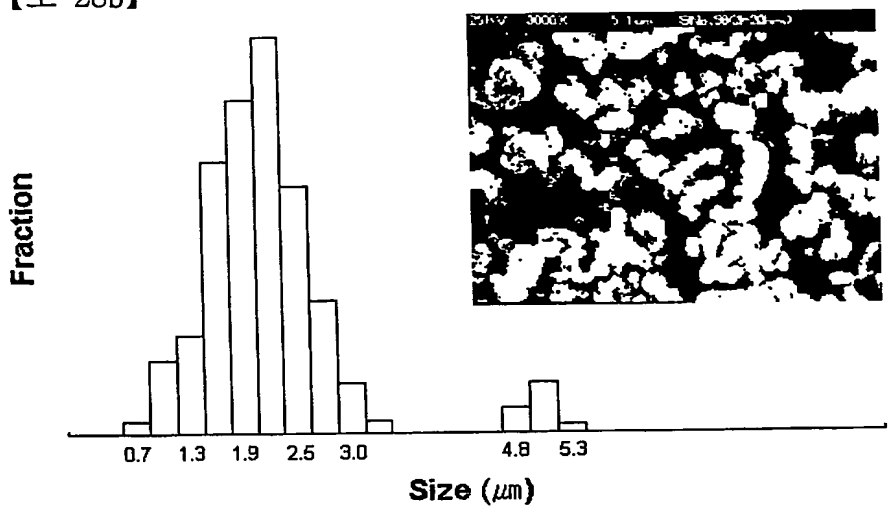
【도 27b】



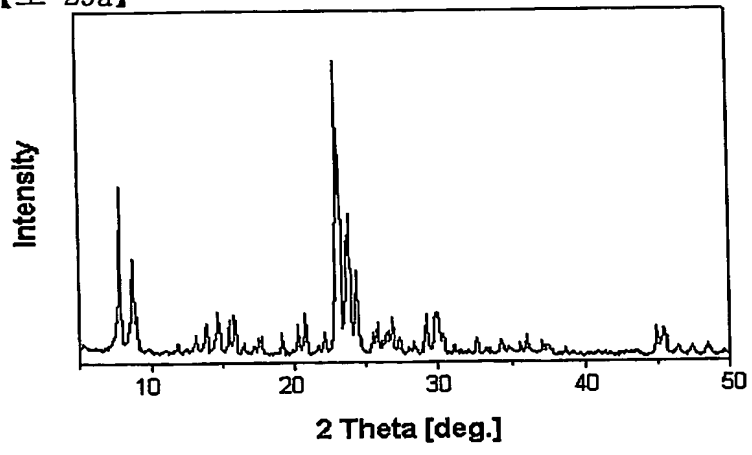
【도 28a】



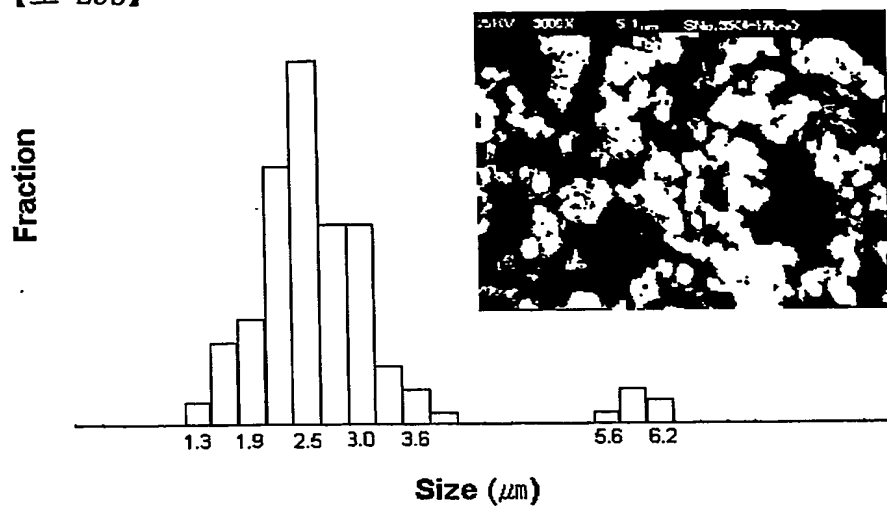
【도 28b】



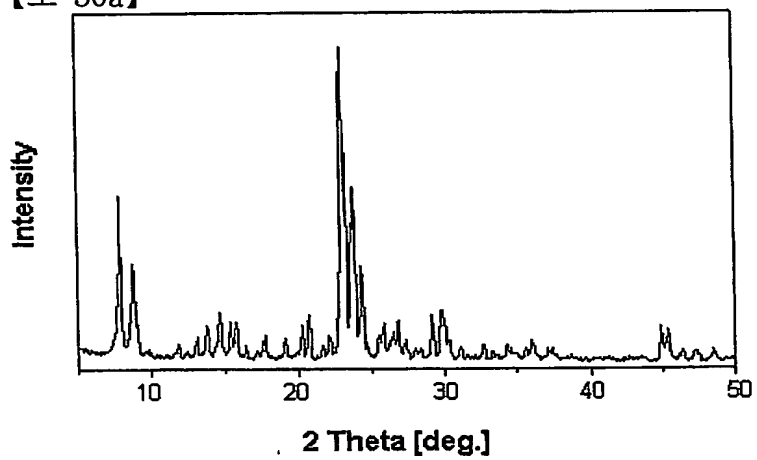
【도 29a】



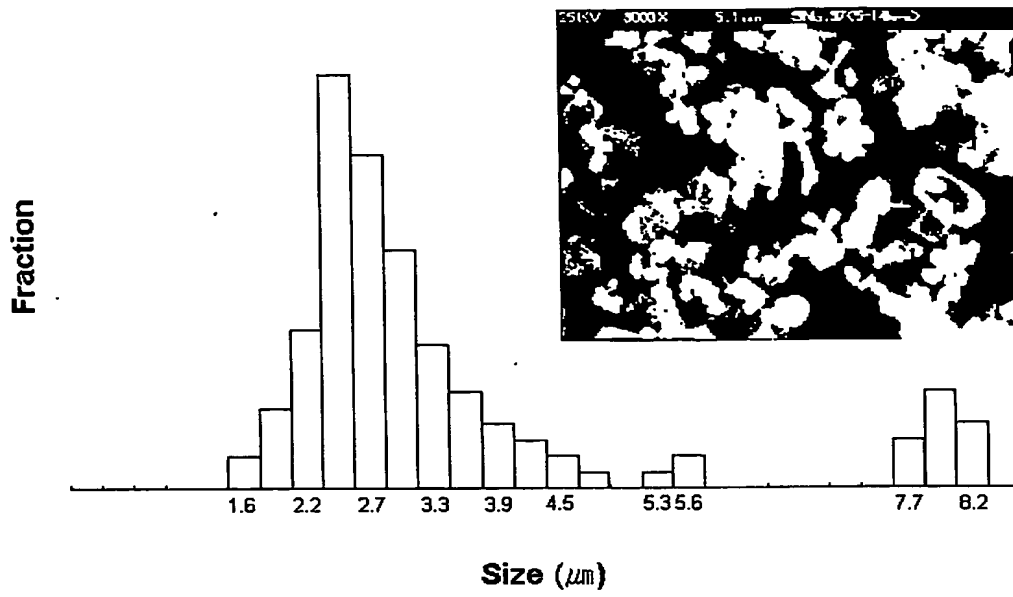
【도 29b】



【도 30a】



【도 30b】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.